

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
5 de Octubre de 2006 (05.10.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/103303 A1

- (51) **Clasificación Internacional de Patentes:**
C23C 18/02 (2006.01)
- (21) **Número de la solicitud internacional:**
PCT/ES2005/070056
- (22) **Fecha de presentación internacional:**
28 de Abril de 2005 (28.04.2005)
- (25) **Idioma de presentación:** español
- (26) **Idioma de publicación:** español
- (30) **Datos relativos a la prioridad:**
P200500749 1 de Abril de 2005 (01.04.2005) ES
- (71) **Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):**
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006 MADRID (ES).
- (72) **Inventores; e**
- (75) **Inventores/Solicitantes (para US solamente):**
OBRADORS BERENGUER, Xavier [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
PUIG MOLINA, Teresa [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
RICART, Susagna [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
ROMA, Neus [ES/ES]; Insto.

Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
MORETÓ, Josep, Maria [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
POMAR BARBEITO, Alberto [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
ZALAMOVA, Katerina [BG/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
MORLENS, Stephanie [FR/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
GAZQUEZ ALABART, Jaume [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
SANDIUMENGE, Felip [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).

- (81) **Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

[Continúa en la página siguiente]

(54) **Title:** PREPARATION OF ANHYDROUS METAL-ORGANIC PRECURSORS AND USE THEREOF FOR THE DEPOSITION AND GROWTH OF SUPERCONDUCTING TAPES AND LAYERS

(54) **Título:** PREPARACIÓN DE PRECURSORES METALORGÁNICOS ANHIDROS Y SU USO PARA LA DEPOSICIÓN Y CRECIMIENTO DE CAPAS Y CINTAS SUPERCONDUCTORAS

(57) **Abstract:** The invention relates to a novel method of producing metal-organic precursors of oxides by reaction with anhydrides of said starting oxides. The inventive method has a very wide area of application and can be used to prepare all types of oxide films (ferroelectric, ferromagnetic, piezoelectric, etc.). The invention also relates to a method of producing anhydrous metal-organic YBCO precursors and to the use thereof in the production of layers of said superconducting material. Intermediate purification steps can be eliminated owing to the low water content of precursors prepared in accordance with the invention. Said novel precursors enable the pyrolysis time required for the decomposition thereof to be reduced, such that productivity in relation to the production of superconducting tapes and layers is significantly increased while the quality and performance thereof are maintained.

(57) **Resumen:** La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de producción de precursores metalorgánicos de óxidos por vía de ataque con anhídrido de esos mismos óxidos de partida. Su uso es muy general y válido para preparar láminas de óxidos de todo tipo (ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoelectrónicos, etc.). También se refiere a un procedimiento de producción de precursores metalorgánicos anhidros de YBCO y a su aplicación en un procedimiento de fabricación de capas de dicho material superconductor. El bajo contenido en agua de los precursores preparados según el procedimiento de la presente invención permite eliminar pasos intermedios de purificación. Los nuevos precursores permiten reducir el tiempo de pirólisis para su descomposición con lo que la productividad en la producción de capas y cintas superconductoras se incrementa significativamente manteniendo su calidad y sus prestaciones.

WO 2006/103303 A1



LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

TITULO**PREPARACIÓN DE PRECURSORES METALORGÁNICOS ANHIDROS Y SU USO PARA LA DEPOSICIÓN Y CRECIMIENTO DE CAPAS Y CINTAS SUPERCONDUCTORAS.**

5

SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de producción de precursores metalorgánicos de óxidos por vía de ataque con anhídrido de esos mismos óxidos de partida. Su uso es muy general y válido para preparar láminas de óxidos de todo tipo (ferroeléctricos, ferromagnéticos, piezoelectricos, etc.), si bien en la presente invención se aplica a la fabricación de óxidos superconductores.

Los objetos de la presente invención son de especial relevancia en los siguientes sectores:

- Sector Químico: Precursores metalorgánicos.
- 15 - Sector Cerámico-metalúrgico: Deposición y crecimiento de recubrimientos cerámicos sobre substratos metálicos.
- Sector Energético: Mejora de la eficiencia del aparataje eléctrico existente y desarrollo de nuevos equipos eléctricos de potencia.
- Sector Biomedicina y Farmacéutico: Nuevos equipos de diagnóstico y nuevos espectrómetros de RMN para diseño molecular.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

Los óxidos metálicos son compuestos de gran interés debido a su amplio campo de aplicación que va desde la superconductividad a altas temperaturas, el ferromagnetismo, la piezoelectricidad hasta la semiconductividad. La preparación de los mismos por un método de bajo coste como la deposición de soluciones de precursores químicos ha hecho que se hayan estudiado un gran número de éstos para su posible aplicación en la obtención de óxidos. Dependiendo del objetivo final a alcanzar se ha partido de precursores químicos tales como, moléculas organometálicas (acetatos trifluoroacetatos, acetilacetatos, etilhexanoatos, alcóxidos), sales metálicas (nitratos,

30

yoduros) y polímeros. Los óxidos mixtos se pueden obtener mezclando precursores similares en un disolvente común antes de la pirólisis.

La preparación de óxidos superconductores es un campo de gran interés debido a la amplia variedad de aplicaciones de los mismos, que va desde el diagnóstico por imagen en Medicina (Resonancia Magnética Nuclear) hasta sus numerosas aplicaciones en el sector Energético (p.ej. imanes superconductores para el almacenamiento de energía).

Existen dos tipos de óxidos superconductores, los basados en Bismuto ($\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$) y los de Ytrio ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$), sin embargo debido a sus mejores propiedades, desde el punto de vista de estabilidad y densidad de corriente crítica, incluso bajo un campo magnético, estos últimos son los que han despertado un mayor interés.

En la actualidad se esta trabajando ya en la obtención de cintas superconductoras denominadas de segunda generación que consisten, típicamente, en un sustrato metálico, una o varias láminas delgadas epitaxiales tampón que protegen químicamente al sustrato, y una lámina delgada epitaxial superconductora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO).

Existen diferentes métodos para la preparación de superconductores basados en los óxidos de Ytrio entre ellos podemos citar la deposición por láser (PLD), la pulverización por radiofrecuencia, la epitaxia por fase líquida o la evaporación por haz de electrones. Entre todos ellos la deposición de las láminas delgadas utilizando disoluciones químicas ha merecido en los últimos tiempos una especial atención ya que evita la utilización de costosas técnicas de vacío y permite la preparación de óxidos superconductores con bajo costo.

La utilización como precursores metalorgánicos de los correspondientes acetatos de Ytrio, Cobre y Bario da lugar a óxidos superconductores de bajas prestaciones, debido normalmente a la formación de carbonato de bario durante la pirólisis. Como alternativa se han utilizado mayoritariamente trifluoroacetatos metálicos como productos de partida debido, principalmente, a la simplicidad de los métodos de preparación de los mismos, sin embargo hay algunos estudios publicados en que se parte de otros precursores tales como haluros o algunos precursores sin flúor que son normalmente pivalatos de los correspondientes metales.

Para la preparación de la mezcla precursora se parte normalmente de los acetatos comerciales que, en solución acuosa y en presencia de ácido trifluoroacético, generan los correspondientes trifluoroacetatos (T.Araki, K. Yamagiwa, I. Hirabayashi. U.S. Pat. No. 6,586,042 (2003), “Method of preparing oxide superconductor with purified mixed metal trifluoroacetate”). En estas condiciones los compuestos formados precisan de purificaciones posteriores con el objeto de eliminar el agua (disolvente de la reacción) y los posibles productos secundarios (ácido acético) para dar lugar a la mezcla de trifluoroacetatos metálicos con la pureza suficiente para, después de la pirólisis y crecimiento, dar lugar a material superconductor con buenas prestaciones. Entre los metodos de preparación partiendo de acetatos podemos citar también los utilizados por Gupta et al. (A. Gupta, R. Jagannathan, E.I.Cooper, E.A.Giess, J.I.Landman, B.W.Hussey, “Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors” *Appl. Phys. Lett.* 52, 1988, 2077) o el grupo de McIntyre y Cima (P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, “Metalorganic deposition of high-J Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO₂,” *J. Appl. Phys.*, 68, 1990, 4183).

Asimismo, la metodología de deposición de láminas delgadas de YBCO utilizando las sales de TFA en forma de solución química ha sido utilizada por otros autores en substratos monocristalinos (J. Smith, M.J. Cima, International Patent Classification H01L 39/24, International Publication Number WO 98/58415, “Controlled Conversion Of Metal Oxyfluorides Into Superconducting Oxides”) o en substratos metálicos con láminas tampón depositadas mediante técnicas de vacío.

Un aspecto de la utilización de dicha Técnica que reviste asimismo una gran relevancia, desde el punto de la fabricación de grandes longitudes de cintas, es el lograr minimizar el tiempo requerido para realizar la pirólisis, es decir la descomposición de los precursores metalorgánicos. En un proceso de fabricación en continuo dicho tiempo determinará la productividad (los metros por hora) de cinta que puede lograrse.

Los precursores utilizados hasta la fecha requieren tiempos muy largos de pirólisis si se quieren mantener buenas prestaciones superconductoras. Con el fin de reducir dicho tiempo de pirólisis, otros autores han utilizado aditivos en la disolución de trifluoroacetatos que permiten reducir dicho tiempo, por ejemplo la dietanolamina (DEA) (J.T. Dawley, P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, M.P. Siegal,

“Rapid processing method for solution deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film”, Physica C, 402, 2004, 143). Dichos aditivos, no obstante modifican las propiedades que controlan la cristalización y las prestaciones superconductoras. Es deseable por tanto reducir el tiempo de pirólisis sin introducir por ello limitaciones en las prestaciones de los superconductores fabricados.

DESCRIPTIVA DE LA INVENCION

- Descripción breve

Un objeto de la presente invención se refiere a la producción de precursores metalorgánicos de óxidos por vía de ataque con anhídrido de esos mismos óxidos de partida.

Otro objeto de la presente invención se refiere a la producción de material metalorgánico anhidro consistente en trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a partir del ataque con anhídrido trifluoroacético de YBCO.

Otro objeto de la presente invención se refiere a los materiales obtenidos mediante los procesos de producción de precursores metalorgánicos reivindicados en ella.

Finalmente, otro objeto de la presente invención es proporcionar un proceso nuevo mejorado para obtener láminas de óxidos superconductores utilizando deposición y descomposición de trifluoroacetatos metálicos preparados en condiciones anhidras, según el procedimiento reivindicado anteriormente.

Hasta la fecha la preparación de precursores metalorgánicos para la obtención de óxidos implica la realización de numerosos procesos de purificación intermedios que son necesarios para conseguir buenas prestaciones. La utilización de soluciones anhidras evita gran parte de estos pasos intermedios consiguiéndose muy buenos resultados en los óxidos finales de una forma simplificada. El procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro a partir de sus óxidos de la presente invención comprende los siguientes pasos:

- a) disolución del polvo del óxido en:

5

- i) un anhídrido correspondiente a un ácido orgánico capaz de disolver a dicho óxido,
- ii) una pequeña cantidad del ácido orgánico del punto i) que actúa como catalizador de la reacción y
- 5 iii) acetona como disolvente,
- b) calentamiento de la mezcla en atmósfera inerte,
- c) filtración de la suspensión resultante a temperatura ambiente,
- d) evaporación de la mezcla resultante con un evaporador rotatorio a presión reducida,
- 10 e) redisolución del residuo sólido así obtenido, y
- f) opcionalmente, almacenamiento de los trifluoroacetatos así obtenidos en viales en atmósfera inerte.

En particular, el paso a) puede consistir en la disolución de polvo del óxido en anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O), una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) como catalizador de la reacción y acetona como disolvente.

La utilización de soluciones anhidras para la preparación de precursores metalorgánicos para la obtención de óxidos superconductores evita gran parte de los procesos intermedios de purificación necesarios actualmente, dando lugar a óxidos finales con muy buenas prestaciones (espesores de varios centenares de nanómetros y densidades de corriente de 1-5 MA/cm²) de una forma simplificada.

Las propiedades de las láminas y cintas obtenidas con los nuevos precursores metalorgánicos anhidros se ven mejoradas respecto a los métodos utilizados anteriormente debido a que éstas tienen una mayor pureza, en particular el contenido en agua de la solución es prácticamente nulo (por debajo del límite de detección utilizando el método Karl-Fischer (1ppm)). Por otro lado una gran ventaja práctica de la nueva metodología desarrollada radica en que se consigue dicho nivel de pureza de forma directa, es decir sin ser necesaria la realización de procesos largos y costosos de purificación de las soluciones. Una ventaja adicional de los nuevos precursores obtenidos se refiere a la posibilidad de reducir considerablemente el tiempo requerido en el proceso de descomposición de los precursores depositados, con respecto a los que

se han utilizado anteriormente, manteniendo sin embargo una alta calidad de las capas. La ventaja de dicha reducción del tiempo de descomposición es el permitir aumentar la velocidad de producción de cintas superconductoras en los procesos en continuo.

El método utilizado para producir láminas superconductoras epitaxiales en substratos cerámicos monocristalinos o cintas metálicas conteniendo láminas tampón epitaxiales permite obtener densidades de corriente crítica J_c hasta 4.000.000 A/cm² a 77K en campo magnético nulo.

- Descripción detallada

Un objeto de la presente invención se refiere a la producción de precursores metalorgánicos anhidros a partir de sus óxidos por vía de ataque con anhídrido de esos mismos óxidos de partida. En la Figura 1 se muestra el diagrama de flujo de los procesos que deben seguirse para la síntesis de la solución precursora de un óxido genérico. Dichos pasos son los siguientes:

- 15 a) disolución del polvo del óxido en:
 - i) un anhídrido correspondiente a un ácido orgánico capaz de disolver a dicho óxido,
 - ii) una pequeña cantidad del ácido orgánico del punto i) que actúa como catalizador de la reacción, y
 - 20 iii) acetona como disolvente,
- b) calentamiento de la mezcla en atmósfera inerte,
- c) filtración de la suspensión resultante a temperatura ambiente,
- d) evaporación de la mezcla resultante con un evaporador rotatorio a presión reducida,
- 25 e) redisolución del residuo sólido así obtenido, y
- f) opcionalmente, almacenamiento de los trifluoroacetatos así obtenidos en viales en atmósfera inerte.

En particular, el paso a) puede consistir en la disolución de polvo del óxido en anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O), una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) como catalizador de la reacción y acetona como disolvente.

Existen distintos precursores químicos que pueden usarse para la preparación de soluciones metalorgánicas que puedan depositarse en el sustrato para el posterior crecimiento de una fase cristalina. Dichos precursores son los que usualmente se utilizan en las metodologías denominadas de sol-gel o descomposición metalorgánica. En el primer caso estos precursores son normalmente alcóxidos, solubles en alcoholes y sensibles a la humedad ambiental, en consecuencia deben manejarse durante todo el proceso en atmósfera inerte. En el segundo caso se utilizan carboxilatos (acetatos, hexanoatos) o pentadionatos (acetilacetonas) solubles en distintos solventes orgánicos y menos sensibles a la humedad ambiental. Se pueden utilizar también soluciones híbridas con precursores pertenecientes a ambos grupos.

En la presente invención se ha partido de trifluoroacetatos preparados en condiciones anhidras utilizando para ello anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O) como reactivo de partida en lugar del ácido trifluoroacético (CF₃COOH). La menor reactividad de los anhídridos hace necesaria la utilización de una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (5% en volumen) como catalizador de la reacción. Aunque en los ejemplos de realización de la presente invención se ha particularizado al uso de anhídrido y ácido trifluoroacético, en general puede utilizarse cualquier anhídrido correspondiente a otro ácido orgánico que disuelva a los polvos del óxido.

En un matraz esférico provisto de un refrigerante Dimroth y agitación se introduce polvo de de óxido de MM'O, anhídrido trifluoroacético en exceso y ácido trifluoroacético (5% en volumen) como catalizador, usando acetona como disolvente. Se calienta la mezcla a una temperatura de entre 45°C y 50°C durante un período de tiempo de entre 50 y 80 horas en atmósfera inerte. Seguidamente se filtra la suspensión resultante y se evapora a un vacío de entre 0.6 y 2 mbar, calentando hasta 75°C u 80°C. El residuo sólido así obtenido se redisuelve en acetona o metanol hasta la concentración deseada. La solución de trifluoroacetatos de M y M' anhidros resultante se almacena en viales en atmósfera inerte.

Estos materiales, con un bajo contenido de agua en la solución, preparados según el procedimiento que se acaba de describir, constituyen otro objeto de la presente

invención. También es objeto de la presente invención el uso de dichos materiales para la deposición y crecimiento de capas y cintas de óxidos, tales como óxidos ferroeléctricos, ferromagnéticos y piezoeléctricos.

Otro objeto de la presente invención se refiere a la producción de precursores metalorgánicos anhidros consistentes en trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a partir de YBCO por vía de ataque con anhídrido de ese mismo óxido de partida. En la Figura 2 se muestra el diagrama de flujo de los procesos que deben seguirse para la síntesis de dicha solución precursora. Los pasos son los siguientes:

- a) disolución de polvo de YBCO en anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O), una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) como catalizador de la reacción y acetona como disolvente,
- b) calentamiento de la mezcla en atmósfera inerte,
- c) filtración de la suspensión resultante a temperatura ambiente,
- d) evaporación de la mezcla resultante con un evaporador rotatorio a presión reducida,
- e) redisolución del residuo sólido así obtenido, y
- f) opcionalmente, almacenamiento de los trifluoroacetatos así obtenidos en viales en atmósfera inerte.

En la presente invención se ha partido de trifluoroacetatos preparados en condiciones anhidras utilizando para ello anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O) como reactivo de partida en lugar del ácido trifluoroacético (CF₃COOH). La menor reactividad de los anhídridos hace necesaria la utilización de una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (5% en volumen) como catalizador de la reacción. Aunque en los ejemplos de realización de la presente invención se ha particularizado al uso de anhídrido y ácido trifluoroacético, en general puede utilizarse cualquier anhídrido correspondiente a otro ácido orgánico que disuelva a los polvos del YBCO.

Para la preparación de la solución química se introduce en un matraz esférico provisto de un refrigerante Dimroth y agitación magnética polvo de óxido de YBCO, anhídrido trifluoroacético en exceso y ácido trifluoroacético como catalizador, usando acetona como disolvente. Un 5% en volumen de la sustancia catalizadora da resultados

5 óptimos, aunque dicha cantidad podría variarse. Se calienta la mezcla a una temperatura de entre 45°C y 50°C durante un período de tiempo de entre 50 y 80 horas en atmósfera inerte. El calentamiento a 50°C durante 72 horas en atmósfera de Argon proporciona resultados óptimos. Seguidamente se filtra la suspensión resultante con filtros de 0.45 μm y se evapora al vacío (0.6 a 2 mbar) calentando hasta un rango de temperaturas de 75°C a 80°C. El residuo sólido así obtenido se redisuelve en acetona o metanol hasta la concentración deseada. La solución de trifluoroacetatos de Ytrio, Bario y Cobre anhidros se almacena en viales en atmósfera inerte.

10 Dichos materiales, preparados según el procedimiento descrito anteriormente, que da como resultado soluciones con un muy bajo contenido de agua (menor de 1ppm), constituyen otro objeto de la presente invención. También es un objeto de la presente invención el uso de estos materiales como precursores metalorgánicos anhidros para la deposición y crecimiento de capas y cintas superconductoras.

15 Otro objeto de la presente invención lo constituye el procedimiento de obtención de material superconductor en forma de capa caracterizado por el uso de soluciones químicas tipo Trifluoroacetato anhidras descritas anteriormente, para el depósito de la lámina superconductora, que comprende los siguientes pasos.

Deposición de soluciones químicas

20 La deposición de la solución en el sustrato metálico puede efectuarse por cualquier método que permita controlar el grosor de la lámina obtenida a la vez que permite obtener un grosor homogéneo. Los métodos preferidos, por su sencillez, son “spin coating” y “dip coating” en los cuales deben controlarse parámetros como la velocidad de rotación y la aceleración (spin coating) y la velocidad de desplazamiento (dip coating). El primer método se adapta mejor a los ensayos en sustratos de pequeñas 25 dimensiones mientras que el segundo caso se adapta mejor a la fabricación de cintas en continuo.

La concentración de las disoluciones puede variar entre 0.3 M y 1.5 M. El espesor de la lámina obtenida no debe sobrepasar valores de hasta los 600 nm, si se quiere preservar la calidad del material.

Pirólisis

Una vez se ha sintetizado y depositado el precursor sobre el sustrato de LaAlO_3 , se piroliza la capa en un horno controlando la atmósfera. Las rampas de subida pueden variar en un amplio intervalo, comenzando en los $300^\circ\text{C}/\text{h}$ y llegando hasta $1.500^\circ\text{C}/\text{h}$ entre 50°C y 250°C y hasta $600^\circ\text{C}/\text{h}$ entre 250°C y una temperatura comprendida entre 300°C y 350°C . La temperatura máxima se mantiene entre 10 y 60 minutos. El flujo es de O_2 puro variando entre 0.02 l/min y 0.6 l/min en un tubo de cuarzo de 23mm de diámetro, a una presión de 1 bar y una presión de H_2O de 24 mbar.

Tratamiento térmico

El tratamiento térmico se efectúa en un horno que controla la temperatura, así como las rampas para sus cambios. El sustrato se debe mantener en el interior de un tubo de cuarzo de 23mm de diámetro en atmósfera controlada durante todo el proceso. Normalmente se usa una mezcla de los gases de N_2 y O_2 , con un rango de 0.012 a 0.6 l/min para el N_2 y entre 0.006 a 0.03 l/min para el O_2 . Esto resulta en velocidades lineales comprendidas entre lo 0.80mm/s y los 24 mm/s. La temperatura máxima a la que se efectúa el tratamiento térmico puede variarse en un amplio rango, normalmente entre 750°C y 820°C , mientras que las rampas de subida y bajada también pueden ser variables. La elección de la temperatura máxima a la que se efectúa el tratamiento térmico determinará básicamente dos características morfológicas de las láminas delgadas: el tamaño de grano del óxido y su rugosidad. El tiempo total que permanecerá la muestra a la temperatura máxima será normalmente de 90 minutos, aunque puede variarse en un margen más amplio. Se obtienen unas características optimizadas cuando el procedimiento anteriormente descrito se efectúa en un rango de temperaturas de entre 250°C y una temperatura comprendida entre 300°C y 350°C con un rampa comprendida entre $30^\circ\text{C}/\text{h}$ y $600^\circ\text{C}/\text{h}$ y permaneciendo finalmente en la temperatura máxima durante un tiempo que puede encontrarse entre 10 minutos y 90 minutos.

A este proceso le sigue otro tratamiento térmico a alta temperatura para la cristalización de la lámina superconductora que se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y que comprende las dos siguientes fases. Una primera etapa de calentamiento realizada en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión vapor de agua entre 7 mbar y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0.1 mbar y 1 mbar) hasta una temperatura comprendida entre 750°C y 820°C y permaneciendo en esta temperatura

entre 30 y 120 minutos y una segunda etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 500 °C y 300 °C en un bar de oxígeno durante un tiempo inferior a unas 8 horas seguida finalmente por un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 5 Una vez descrito el proceso térmico al que se someten las muestras debe consignarse cuál es la estructura y las características morfológicas que generan las láminas delgadas epitaxiales. Dichas determinaciones fueron realizadas a partir de diagramas de difracción de rayos X, de Microscopía electrónica de Barrido y de Microscopía de Fuerzas Atómicas. La descripción de dichos análisis a los depósitos
- 10 efectuados sobre un monocristal de LaAlO_3 , se describen en los ejemplos que se detallan a continuación, aunque también podría usarse como sustrato, cualquier cinta metálica convenientemente protegida con una capa de óxido crecido epitaxialmente.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1- Diagrama de flujo que ilustra las distintas etapas del proceso de síntesis de precursores metalorgánicos anhidros a partir de un óxido genérico $MM'O$ por vía de ataque con anhídrido de ese mismo óxido de partida.

- 5 Figura 2- Diagrama de flujo que ilustra las distintas etapas del proceso de síntesis de la solución precursora de YBCO.

Figura 3- Espectro IR de la solución precursora de TFA donde se observa la banda característica del carboxilato alrededor de 1680cm^{-1} .

- 10 Figura 4- Intensidad del pico carboxilato en los espectros IR en función del tiempo de tratamiento térmico a 250°C (figura 4b) y 300°C (figura 4a).

Figura 5- Imágenes de Microscopía Óptica de láminas pirolizadas en condiciones óptimas (figura 5a) y condiciones no aceptables (con grietas (figura 5b) o con ondulaciones (figura 5c)).

- 15 Figura 6- Esquema general del los tratamientos térmicos utilizados para la pirólisis. Las rampas de subida de la temperatura, la temperatura de tratamiento isoterma y el tiempo pueden modificarse en los rangos indicados.

Figura 7- Imagen obtenida mediante TEM de una lámina delgada de YBCO sobre un sustrato de LaAlO_3 , después del proceso de pirólisis donde se pueden apreciar partículas nanométricas.

- 20 Figura 8- Imágenes de SEM después de un crecimiento óptimo, de una lámina delgada de YBCO sobre un sustrato de LaAlO_3 . Las figuras 8a y 8b corresponden a la misma muestra a distintos aumentos. En ellas se puede observar que hay pocos poros y el tamaño de estos es muy reducido, dando como resultado una buena corriente crítica.

- 25 Figura 9- Gráfico de la corriente crítica en función de la temperatura para una lámina de YBCO crecida en condiciones óptimas.

Figura 10- Diagrama de rayos X tipo θ - 2θ en que puede apreciarse los picos de Bragg (001) de la fase YBCO y (h00) del sustrato de LaAlO_3 .

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo I

Se preparó una solución de 50 mL de trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu con una concentración de 1.5M (relación Y:Ba:Cu de 1:2:3). Para ello se pesaron 8.334 g (0.0125moles) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ comercial en un matraz esférico de 250 mL, acoplado a un refrigerante Dimroth y provisto de agitación magnética. Se añadieron además 25 mL de acetona seca recién destilada, 22 mL de anhídrido trifluoroacético (0.000156moles) (adición lenta para evitar sobrecalentamientos) y 5mL de ácido trifluoroacético. La mezcla se calentó a 50°C durante 72 horas en atmósfera inerte (Ar). Seguidamente se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 0.45 μm . Se procedió entonces a evaporar la solución resultante a presión reducida utilizando un evaporador rotatorio, primero a temperatura ambiente (2 horas) y calentando luego progresivamente a 80°C, obteniéndose los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu (caracterizados por su espectro de IR (figura 3)). Una parte del sólido obtenido se disolvió en acetona y otra en metanol manteniéndose ambas soluciones en viales cerrados y en atmósfera inerte.

Tanto de la solución cetónica como de la metanólica se realizaron análisis de ICP (1:1.98:2.97) con el objeto de verificar que se había mantenido la relación estequiométrica inicial. Asimismo se realizó una evaluación del contenido en agua de la muestra en polvo y se vio que estaba por debajo de los límites de detección utilizando la técnica Karl-Fischer (inferior a 1ppm). El espectro de IR de la mezcla evidenció la existencia de las bandas a 1650-1720 cm^{-1} correspondientes a los trifluoroacetatos formados.

Ejemplo II

A partir de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu, se realizó su deposición (14 μl) en un sustrato de LaAlO_3 (de dimensiones 5mm*5mm, grosor 0.5mm y orientación (100)) mediante la técnica de Spin-coating (6000rpm durante 2.02 minutos). Es necesario realizar el experimento en una sala de atmósfera controlada debido a que una elevada humedad en el medio puede deteriorar la solución depositada. A continuación se realizó la pirólisis, consistente en la descomposición de la materia orgánica. Para ello se utilizó un crisol de alúmina (donde se pone el sustrato) que se introdujo en un tubo de cuarzo de 23mm de diámetro, el cual se puso en el interior de un horno. El programa seguido por el horno es el descrito en la figura 6 con una rampa de 300°C/h hasta una

temperatura máxima de 309 °C, la cual se mantuvo durante 30 minutos. Se necesita el uso de una atmósfera controlada en el interior del horno, para ello se trabajó con una presión de oxígeno de 1 bar, un flujo de 0.05l/min y una presión de agua de 24 mbar. Dicha humedad se consigue haciendo pasar el gas por unos frascos lavadores dotados de una placa porosa en su parte inferior interna, para dividir el gas en pequeñas gotas, aumentando así la superficie de contacto con el agua. Al finalizar el proceso, la muestra se guardó en un desecador.

La lámina obtenida se caracterizó mediante Microscopía Óptica (figura 5a), donde se puede ver una distribución homogénea, sin grietas ni rugosidades y mediante Microscopía Electrónica de transmisión para confirmar que la capa conserva su homogeneidad a escala nanométrica (figura 7). También se realizaron una serie de espectros IR obtenidos de láminas tratadas durante tiempos distintos y a dos temperaturas diferentes (figura 4a y 4b). Dichos experimentos permitieron confirmar la total descomposición de la materia orgánica (la desaparición del grupo carboxilato). De esta forma es posible determinar cuál debe ser la duración mínima del proceso de pirólisis de la capa.

En otros casos, cuando se incrementa la concentración de la solución de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu, las muestras presentan grietas debido a las tensiones generadas (al aumentar la concentración, la lámina resultante presenta un mayor grosor y eso genera mayor tensiones dando lugar a la formación de las grietas (figura 5b)). Cuando la solución precursora no resultaba homogénea pueden aparecer precipitados pudiéndose formar láminas que presentan distintos grosores y rugosidades (figura 5c) que posteriormente reducen su calidad.

Ejemplo III

A partir de una capa pirolizada, se realizó el tratamiento térmico para conseguir la formación de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Se trabajó con un horno, al que se le aplicó una subida rápida de temperatura (25°C/min) hasta llegar a 795°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa a una velocidad de 2.5 °C/min hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó 0.2 mbar de O_2 y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el que permite el controlador másico de flujo utilizado (Bronkhorst High-Tech) para realizar la mezcla con un rango de 0.012 a 0.6 l/min para el N_2 y de entre 0.006 y 0.03 l/min para el O_2 . Sin sacar la

muestra del horno, se realizó la oxigenación de dicha muestra utilizando la misma atmósfera seca. Se subió a 450°C, se cambió el gas portador por O₂ seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A continuación se realizó una rampa a 300°C/h hasta temperatura ambiente.

- 5 La caracterización de la muestra se realizó mediante imágenes de SEM (figura 8), mediciones de la corriente crítica a 5K ($J_c = 3.3 \cdot 10^7 \text{ A/cm}^2$) y a 77K ($J_c = 4.3 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$) (figura 9) y análisis de DRX (figura 10).

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro a partir de sus óxidos que comprende los siguientes pasos:
- a) disolución del polvo del óxido en:
 - 5 i) un anhídrido correspondiente a un ácido orgánico capaz de disolver a dicho óxido,
 - ii) una pequeña cantidad del ácido orgánico del punto i) que actúa como catalizador de la reacción, y
 - iii) acetona como disolvente,
 - 10 b) calentamiento de la mezcla en atmósfera inerte,
 - c) filtración de la suspensión resultante a temperatura ambiente,
 - d) evaporación de la mezcla resultante con un evaporador rotatorio a presión reducida,
 - e) redisolución del residuo sólido así obtenido, y
 - 15 f) opcionalmente, almacenamiento de los trifluoroacetatos así obtenidos en viales en atmósfera inerte.
- 2.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según reivindicación 1 en el que el paso a) se realiza utilizando anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O), una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) como catalizador de la
20 reacción y acetona como disolvente.
- 3.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 1 y 2 caracterizado porque la cantidad de ácido trifluoroacético utilizado como catalizador en el paso a) es del 5% en volumen.
- 4.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las
25 reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la disolución del paso a) se realiza en un matraz acoplado a un refrigerante Dimroth y provisto de agitación magnética.
- 5.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el paso b) se efectúa a una temperatura entre 45°C y 50°C en una atmósfera de Ar durante 50-80 horas,

- 6.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 1 a 5 caracterizado porque el paso d) se realiza a una temperatura entre 75°C y 85°C, y a una presión entre 0.6 mbar y 2 mbar
- 7.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las
5 reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque la redisolución del paso e) utiliza acetona como disolvente.
- 8.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 1 a 6 caracterizado porque la redisolución del paso e) utiliza metanol como disolvente.
- 10 9.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro consistente en trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a partir de YBCO que comprende los siguientes pasos:
- 15 a) disolución de polvo de YBCO en anhídrido trifluoroacético ((CF₃CO)₂O), una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF₃COOH) como catalizador de la reacción y acetona como disolvente,
- b) calentamiento de la mezcla en atmósfera inerte durante
- c) filtración de la suspensión resultante a temperatura ambiente,
- d) evaporación de la mezcla resultante con un evaporador rotatorio a presión reducida, y
- 20 e) redisolución del residuo sólido así obtenido.
- 10.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según reivindicación 9 al que se le añade el almacenamiento de los trifluoroacetatos obtenidos en viales en atmósfera inerte como último paso.
- 11.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las
25 reivindicaciones 9 y 10 caracterizado porque la cantidad de ácido trifluoroacético utilizado como catalizador en el paso a) es del 5% en volumen.
- 12.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 9 a 11 caracterizado porque la disolución del paso a) se realiza en un matraz acoplado a un refrigerante Dimroth y provisto de agitación magnética.

- 13.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 9 a 12 caracterizado porque el paso b) se efectúa a una temperatura entre 45°C y 50°C en una atmósfera de Ar durante 50-80 horas,
- 14.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las
5 reivindicaciones 9 a 13 caracterizado porque el paso d) se realiza a una temperatura entre 75°C y 85°C, y a una presión entre 0.6 mbar y 2 mbar
- 15.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 9 a 14 caracterizado porque la redisolución del paso e) utiliza acetona como disolvente.
- 10 16.- Procedimiento de obtención de material metalorgánico anhidro según las reivindicaciones 9 a 15 caracterizado porque la redisolución del paso e) utiliza metanol como disolvente.
- 17.- Trifluoroacetato obtenido según los procedimientos de las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque su contenido en agua es inferior a 1 pmm.
- 15 18.- Trifluoroacetato obtenido según los procedimientos de las reivindicaciones 9 a 16 caracterizado porque es un trifluoroacetato de Y y porque su contenido en agua es inferior a 1 pmm.
- 19.- Trifluoroacetato obtenido según los procedimientos de las reivindicaciones 9 a 16 caracterizado porque es un trifluoroacetato de Ba y porque su contenido en agua es
20 inferior a 1 pmm.
- 20.- Trifluoroacetato obtenido según los procedimientos de las reivindicaciones 9 a 16 caracterizado porque es un trifluoroacetato de Cu y porque su contenido en agua es inferior a 1 pmm.
- 21.- Uso del trifluoroacetato de la reivindicación 17 como precursor metalorgánico
25 anhidro para la deposición y crecimiento de capas y cintas de óxidos.
- 22.- Uso del trifluoroacetato de las reivindicaciones 18 a 20 como precursor metalorgánico anhidro para la deposición y crecimiento de capas y cintas superconductoras.
- 23.- Procedimiento de obtención de material superconductor en forma de capa
30 caracterizado por el uso de soluciones químicas tipo Trifluoroacetato anhidras de las

reivindicaciones 18 a 20 para el depósito de la lámina superconductora, y porque comprende los siguientes pasos:

- a) limpieza de la superficie del sustrato,
- b) deposición de la solución química por cualquier método que permita obtener un grosor homogéneo y controlar el grosor de la lámina obtenida, en una atmósfera controlada con baja humedad,
- c) secado rápido de la solución química de b), a temperaturas inferiores a 250°C usando una rampa de subida de temperatura entre 300°C/h y 1.500°C/h en un flujo de oxígeno a una presión de 1 bar y una presión de H₂O de 24mbar, y manteniendo la temperatura máxima entre 10 y 60 minutos.
- d) descomposición de los precursores metalorgánicos mediante un tratamiento térmico en atmósfera controlada de oxígeno, nitrógeno o una mezcla de ambos usando un flujo de gas controlado que corresponde a una velocidad lineal comprendida entre 0.80 mm/s y 24 mm/s, a la vez que se efectúa un aumento de temperatura entre 250°C y una temperatura comprendida entre 300°C y 350°C con un rampa comprendida entre 30°C/h y 600°C/h y permaneciendo finalmente en la temperatura máxima durante un tiempo que puede encontrarse entre 10 minutos y 90 minutos, y
- e) tratamiento térmico a alta temperatura para la cristalización de la lámina superconductora que se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y que comprende las siguientes fases:
 - i) una primera etapa de calentamiento realizada en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión vapor de agua entre 7 mbar y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0.1 mbar y 1 mbar) hasta una temperatura comprendida entre 750 °C y 820 °C y permaneciendo en esta temperatura entre 30 y 120 minutos y
 - ii) una segunda etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 500 °C y 300 °C en un bar de oxígeno durante un tiempo inferior a unas 8 horas seguida finalmente por un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

- 24.- Procedimiento de obtención de material superconductor en forma de capa de la reivindicación 23 caracterizado porque la deposición de la solución química del paso b) se lleva a cabo por "spin-coating".
- 25.- Procedimiento de obtención de material superconductor en forma de capa de la reivindicación 23 caracterizado porque la deposición de la solución química del paso b) se lleva a cabo por "dip-coating".

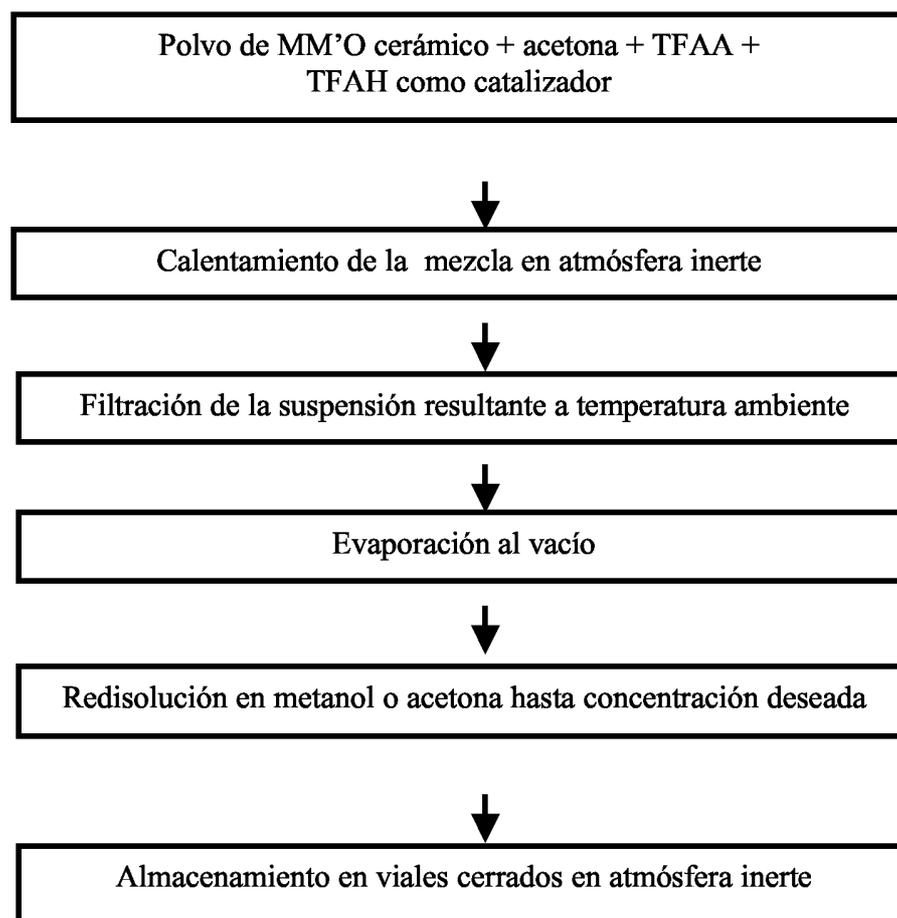
FIGURA 1

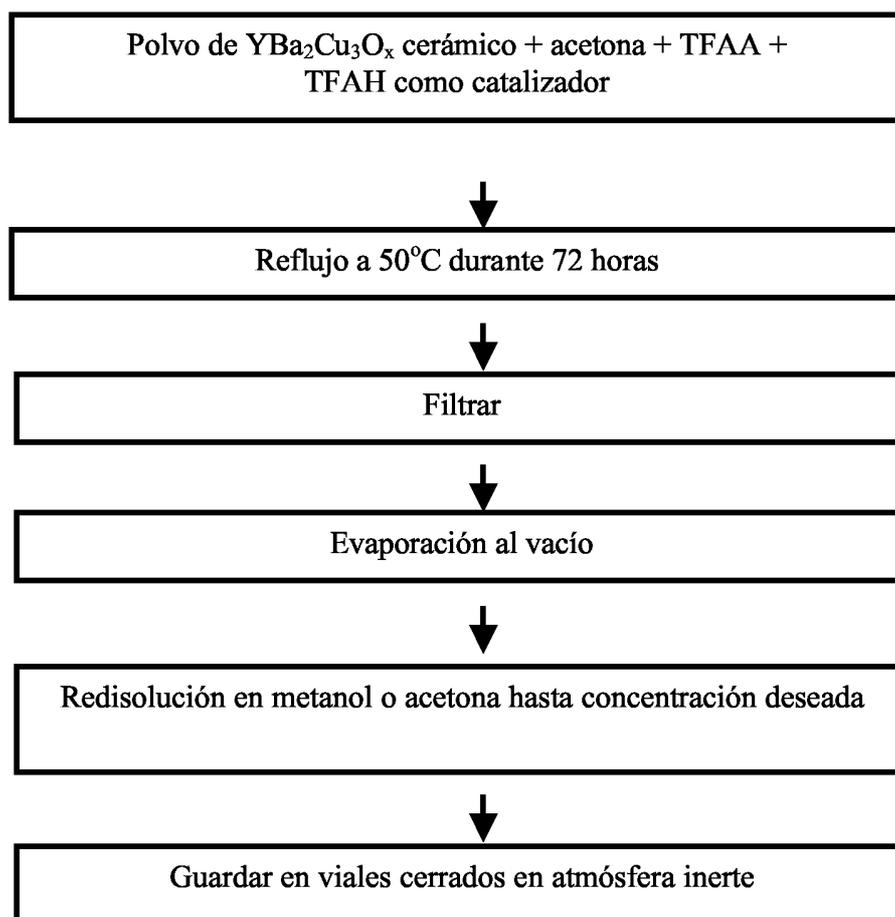
FIGURA 2

FIGURA 3

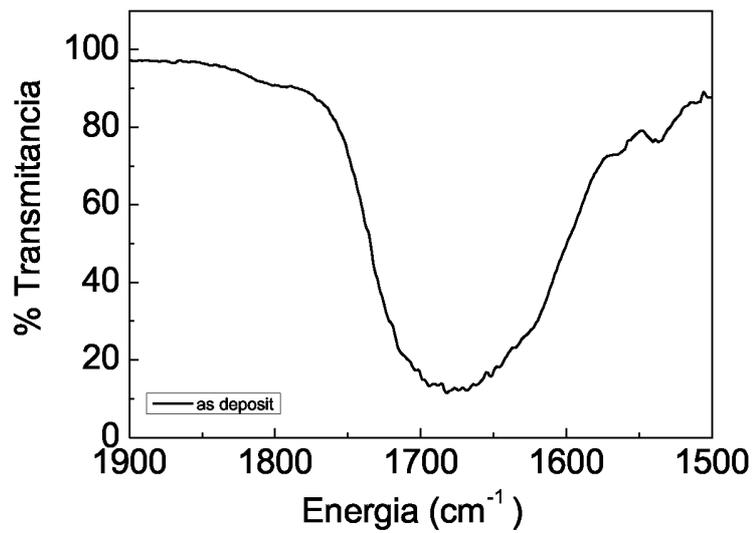


FIGURA 4

Figura 4a-

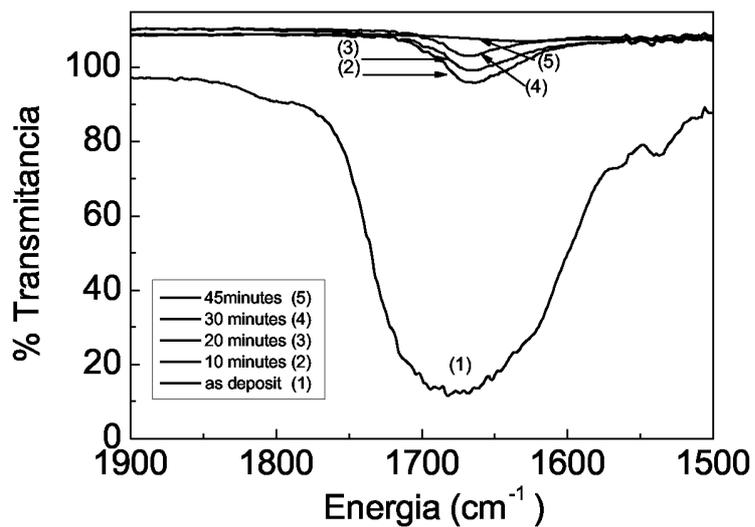


Figura 4b-

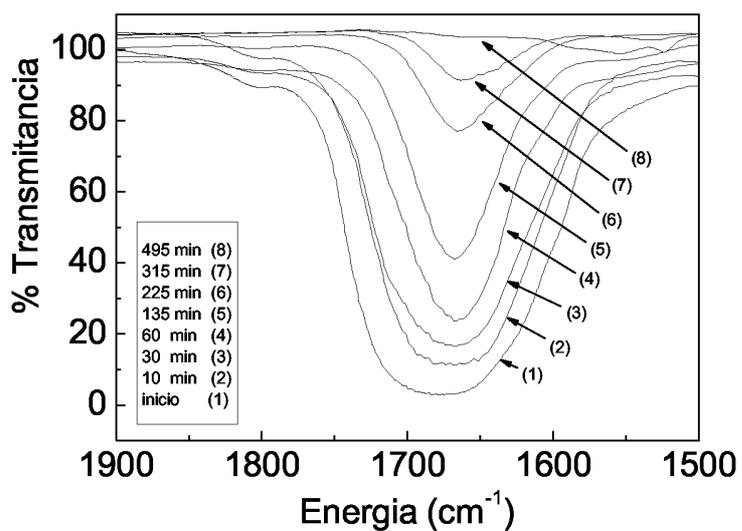


FIGURA 5

Figura 5a

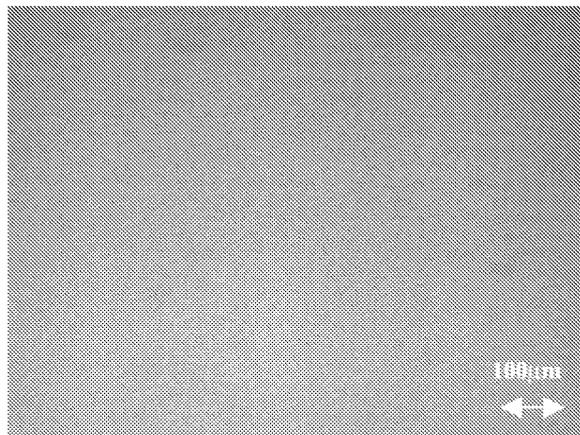


Figura 5b

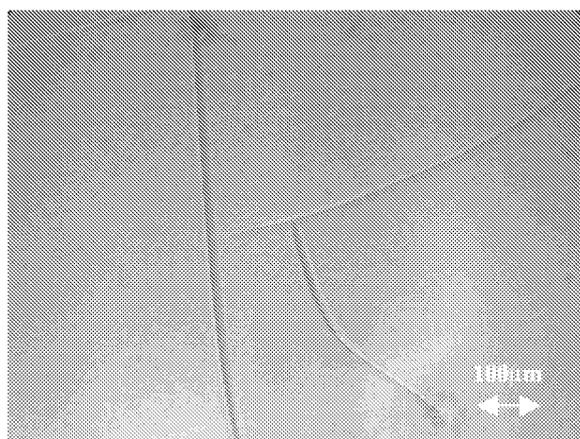


Figura 5c

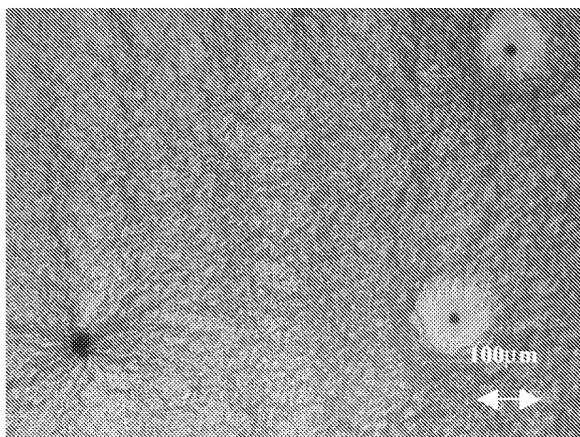


FIGURA 6

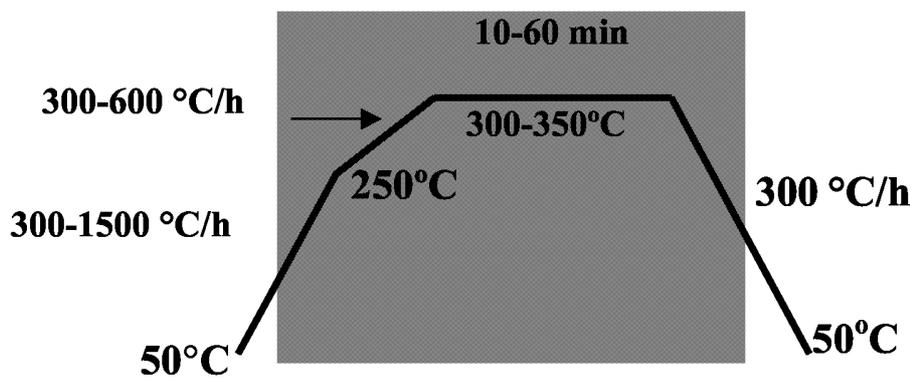


FIGURA 7

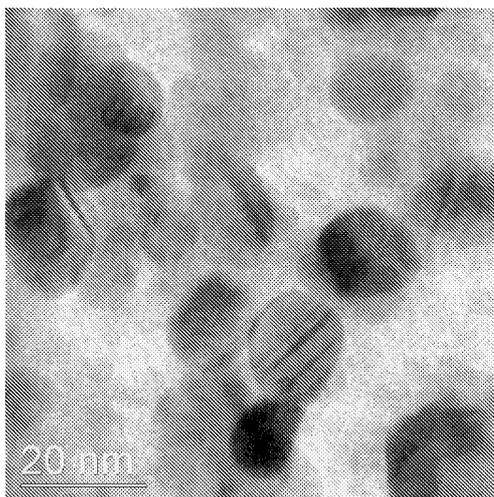


FIGURA 8

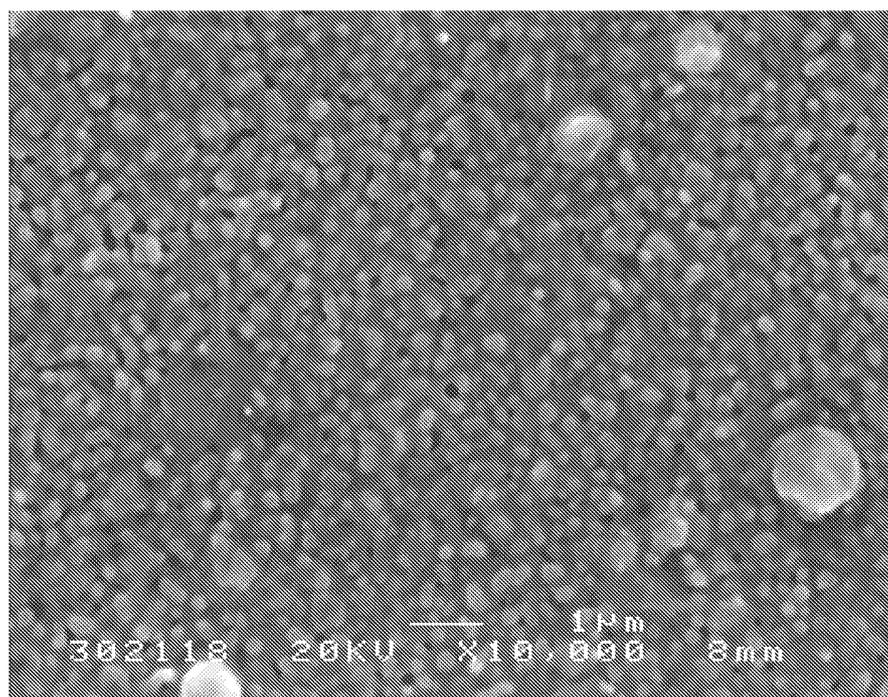
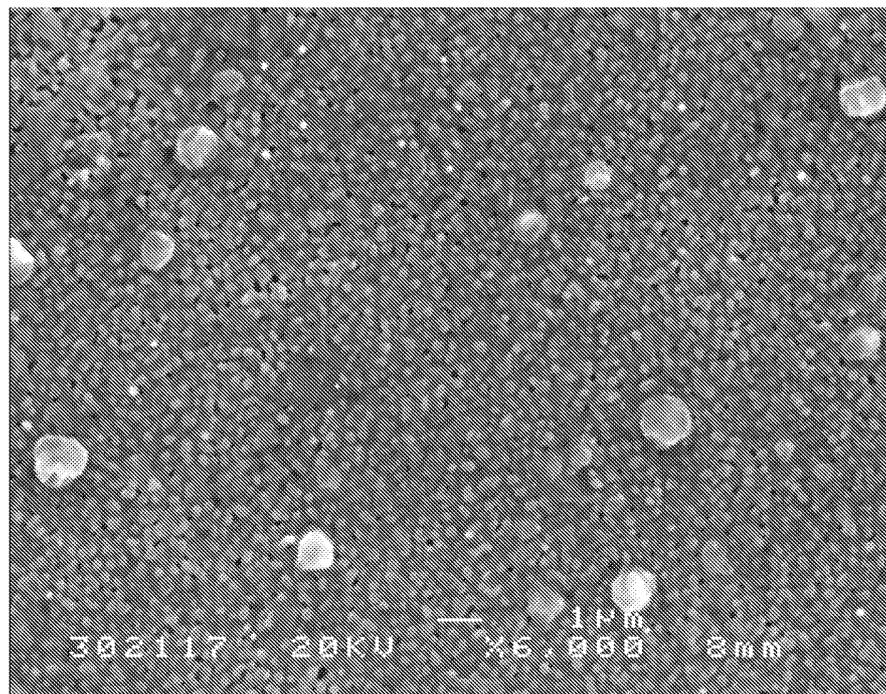


FIGURA 9

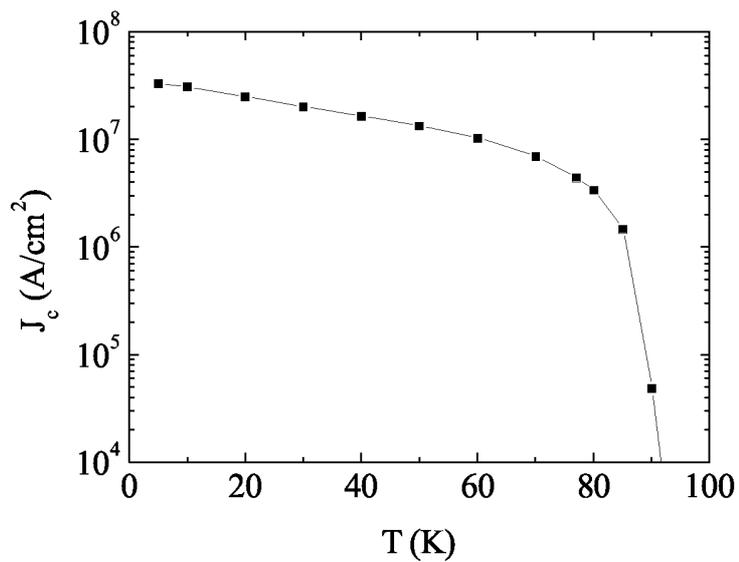
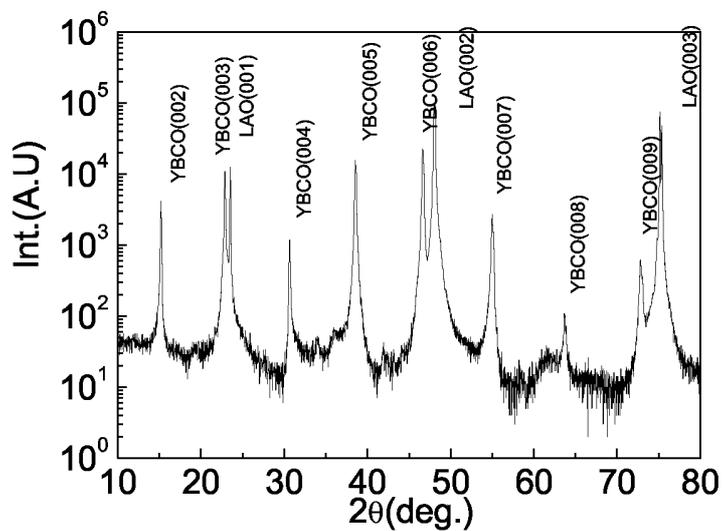


FIGURA 10



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070056

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C23C 18/02 (2006.01) C01G 3/00 (2006.01) H01L 39/24 (2006.01)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
C23C, C01G, H01L, C07F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TOKUNAGA, Y. ET AL. "High critical current YBCO films using advanced TFA-MOD process" Physica C. October 2004, Vol. 412-414, Pages 910-915 . the whole document	1-25
A	W0 2005007576 A1 (KOREA POLYTECHNIC UNIVERSITY) 27-01-2005. the whole document	1-25
A	US 20020139960 A (MANABE ET AL.) 03-10-2002. the whole document	1-25
A	US 5721009 A (DOUGHERTY ET AL.) 24-02-1998. the whole document	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
29 December 2005 (29.12.05)		02 January 2006 (02.01.06)
Name and mailing address of the ISA/ Facsimile No. S.P.T.O.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070056

WO2005007576A A	27.01.2005	NONE	-----
-----	-----	-----	-----
US 2002139960 A	03.10.2002	US 6774088 B	10.08.2004
		JP 2002284525 A	03.10.2002
		JP 3548801 B	28.07.2004
-----	-----	-----	-----
US5721009A A	24.02.1998	NONE	-----
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070056

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C23C, C01G, H01L, C07F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	TOKUNAGA, Y. ET AL. "High critical current YBCO films using advanced TFA-MOD process" Physica C. Octubre 2004. Vol.412-414. Páginas 910-915. Todo el documento.	1-25
A	W0 2005007576 A1 (KOREA POLYTECHNIC UNIVERSITY) 27-01-2005. Todo el documento.	1-25
A	US 20020139960 A (MANABE ET AL.) 03-10-2002. Todo el documento.	1-25
A	US 5721009 A (DOUGHERTY ET AL.) 24-02-1998. Todo el documento.	1-25

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29 Diciembre 2005 (29.12.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
02 ENERO 2006 (02-01-2006)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
O.E.P.M.
C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado
V. Balmaseda Valencia
Nº de teléfono + 34 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070056

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
WO2005007576A A	27.01.2005	NINGUNO	-----
US 2002139960 A	03.10.2002	US 6774088 B JP 2002284525 A JP 3548801 B	10.08.2004 03.10.2002 28.07.2004
US5721009A A	24.02.1998	NINGUNO	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C 18/02 (2006.01)

C01G 3/00 (2006.01)

H01L 39/24 (2006.01)